

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE

SERVICE
de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

BREVET D'INVENTION

P.V. n° 120.310

Classification internationale :



N° 1.536.093

Classe // C 09 b

Nouvelles amino-4-alcylmercapto-6-triazines-S.

Société dite : BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT résidant en République Fédérale d'Allemagne.

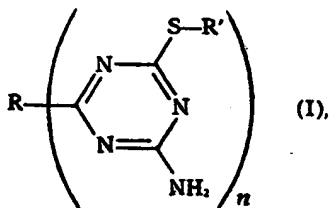
Demandé le 7 septembre 1967, à 15^h 46^m, à Paris.

Délivré par arrêté du 1^{er} juillet 1968.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 32 du 9 août 1968.)

(Demande de brevet déposée en République Fédérale d'Allemagne le 10 septembre 1966, sous le n° B 88.855, au nom de la demanderesse.)

La présente invention concerne des dérivés de triazine de la formule générale I :



dans laquelle R signifie le reste d'un agent d'acylation dérivé d'acides carboxyliques ou de l'acide carbonique, n le nombre 1 ou 2 et R' un reste alcoyle, cycloalcoyle ou aralcoyle substitué ou non substitué.

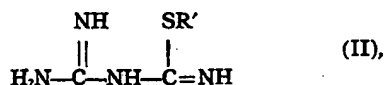
Comme agents d'acylation dérivés d'acides carboxyliques ou de l'acide carbonique, on peut utiliser par exemple des chlorures et des bromures d'acides carboxyliques, des anhydrides d'acides carboxyliques simples ou mixtes comportant par exemple comme un des composants un hémier d'acide carbonique, des azides, des sels d'acylpyrimidinium, des esters, des cétènes, des thioesters, des N-phthaloylamides ou des isocyanates. Des dérivés de l'acide carbonique, par exemple le phosgène, conviennent également. Les agents d'acylation dont la molécule comporte, comme par exemple celles des chlorures de diacides carboxyliques, plusieurs fonctions acyle donnent des bis-triazines. Les agents d'acylation peuvent comporter des restes aliphatiques, cycloaliphatiques, araliphatiques, aromatiques ou hétérocycliques; ils peuvent aussi être dérivés de carbures aromatiques et d'anthraquinones polycondensés. Les restes R des agents d'acylation peuvent en outre porter des substituants tels que, par exemple, des atomes d'halogène, des groupes alcoyle, nitro, hydroxy, amino, aryloxy, alcoxy, alcoyl-thio, sulfonamido, oxo, carboxyle, carboxylalcoyle, dialcoyl-

amino ou monoalcoylamino. Les agents d'acylation préférés sont des chlorures d'acides carboxyliques et des cétènes.

On peut citer en particulier par exemple les agents d'acylation suivants : le chlorure d'acétyle, le bromure d'acétyle, le chlorure de propionyle, le chlorure de crotonyle, le chlorure de palmityle, le chlorure de benzoyle, le bromure de benzoyle, le chlorure de p-chlorobenzoyle, le chlorure de dichloro-2,4-benzoyle, le chlorure de diméthyl-5-benzoyle, le chlorure d'acide cyclohexanecarboxylique, le chlorure de p-phénylmercapto-benzoyle, le chlorure d'acide p-diphényloxy-carboxylique, le chlorure d'acide phénoxyacétique, le chlorure d'acide dichloracétique, le chlorure d'acide β-méthoxypropionique, le chlorure d'acide naphthalène-carboxylique-1, le chlorure d'acide naphthalène-carboxylique-2, le chloroformiate d'éthyle, le chloroformiate de butyle, le chlorure d'acide anthracène-carboxylique-2, le chlorure d'acide pyrène-carboxylique-3, l'anhydride isoïque, le phosgène, l'isocyanate de phényle, l'isocyanate de tosyloyle, le chlorure d'acide anthraquinone-carboxylique-2, le chlorure d'acide chloro-1-anthraquinone-carboxylique-2, le chlorure d'acide nitro-1-anthraquinone-carboxylique-2, le chlorure d'acide amino-1-anthraquinone-carboxylique-2, le chlorure d'acide amino-1-phénylmercapto-4-anthraquinone-carboxylique-2, le chlorure d'acide thiophène-carboxylique-2, le chlorure d'acide furanecarboxylique-2, le chlorure d'acide nitro-5-furanecarboxylique-2, le chlorure d'acide β-furanylacrylique, le chlorure d'acide β-(nitro-5-furanyl)-acrylique, le chlorure d'acide pyridine-carboxylique-4, le chlorure d'acide pyridine-carboxylique-3, le dichlorure d'acide pyridazinedicarboxylique-3,6, le dichlorure d'acide malonique, le dichlorure d'acide succinique, le chlorure d'acide benzothiazolyl-(2)-acrylique, le benzoate d'éthyle, le propionate d'éthyle, le N-phthaloylbenzamide, l'anhydride acétique.

D'un intérêt industriel particulier sont les composés de la formule I dérivés des agents d'acylation suivants : le chlorure d'acryle, le chlorure de p-nitrobenzoyle, le chlorure d'acide cinnamique, le chlorure d'acide trichloracétique, le chlorure d'acide α -chloracétique, le chlorure d'acide nitro-5-naphtalènedicarboxylique-2, le cétène, le dicétène, le chlorure d'acide amino-1 nitro-4 anthraquinone carboxylique-2, le chlorure d'acide dichloro-1,4-anthraquinonedicarboxylique-6, le chlorure d'acide thiophènedicarboxylique-2,5, le dichlorure d'acide téréphtalique, le dichlorure d'acide azobenzènedicarboxylique-4,4', le dichlorure d'acide stilbènedicarboxylique-4,4', le chlorure d'acide benzo-5,6-coumarinocarboxylique-3, le chlorure d'acide dichloro-2,3-quinoxalinecarboxylique-6, le chlorure d'acide benzoxazolyl-(2)-acrylique, le chlorure d'acide ferrocène-carboxylique.

On obtient les dérivés de triazine de la formule générale I, par exemple, par réaction des agents d'acylation avec des guanidino-S-alcoyl-isothio-urées de la formule générale II



R' ayant la signification indiquée pour la formule I.

Pour R' on peut prendre par exemple les restes méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, cyclohexyle, benzyle, β -cyanoéthyle ou β -carboalcoxyéthyle, le méthyle, l'éthyle et le benzyle étant préférés. Les guanidino-S-alcoyl-isothio-urées étant avantageusement mises en œuvre sous forme de leurs sels d'acides inorganiques, tels que l'acide chlorhydrique, l'acide bromhydrique, l'acide iodhydrique, l'acide sulfurique, ou l'acide méthylsulfurique, il faut, lors de la réaction, en libérer la base par addition de la quantité correspondante d'alcali, par exemple sous forme d'hydroxyde de sodium, de carbonate de sodium ou de potassium ou bien encore d'une amine tertiaire.

La réaction peut s'effectuer avec ou sans solvant. On peut par exemple procéder en ajoutant le composant d'acylation, de préférence les chlorures d'acide, à une solution ou suspension de la guanidino-S-alcoyl-isothio-urée et en maintenant ensuite le mélange réactionnel, pendant 10 minutes à 5 heures, à une température de -10 à 150°C , de préférence de 20 à 100°C . Des solvants appropriés sont par exemple des cétones, des amides, des alcools, des glycols, des hydrocarbures aromatiques éventuellement substitués et des hydrocarbures halogénés.

On peut citer en particulier, par exemple, la N-méthylpyrrolidone, le diméthylformamide, le nitrobenzène, le toluène, le chlorobenzène, le benzène, le chloroforme, l'acétone, le méthylglycol, la pyridine et l'alcool.

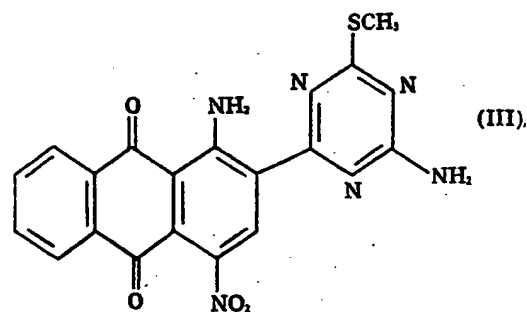
Lors de l'utilisation de chlorures ou de bro-

mures d'acides comme agents d'acylation, il est avantageux de neutraliser l'hydracide halogéné libéré au cours de la réaction par addition d'hydroxyde d'alcali, de carbonate de sodium, de carbonate de potassium ou d'une amine tertiaire. Dans de nombreux cas, on peut aussi effectuer l'acylation dans l'eau dans les conditions usuelles pour la réaction de Schotten-Baumann, la présence de solubilisants tels que l'acétone ou l'alcool étant avantageuse. Les amino-alcoylmercapto-triazines-S se séparent en général des mélanges réactionnels sous forme de précipités cristallins. Si le solvant utilisé est miscible avec l'eau, une addition d'eau peut favoriser la séparation; si l'on met en œuvre des solvants immiscibles avec l'eau, on peut éliminer le solvant par distillation avant l'isolement du produit réactionnel. Les rendements en amino-alcoylmercapto-triazines de la formule I se situent en général entre 80 et 100 %.

Les nouveaux composés sont des produits intermédiaires importants pour la préparation de colorants. Selon le reste R, ils sont en partie déjà eux-mêmes des colorants. D'une valeur industrielle particulière sont les triazines-S comportant dans la formule I un reste R dérivé de l'antraquinone.

Sauf indication contraire, les parties et les pourcentages dans les exemples ci-après se rapportent au poids.

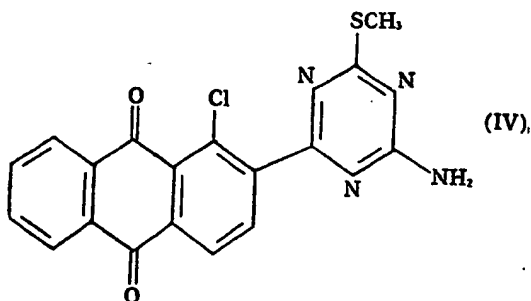
Exemple 1. — A la solution de 4,2 parties d'iodhydrate de guanidino-S-méthylisothio-urée dans 30 parties de nitrobenzène, on ajoute, entre 15 et 20°C , 5,3 parties de chlorure d'acide amino-1-nitro-4-anthraquinonedicarboxylique-2 et 3,3 parties de triéthylamine. Après avoir agité pendant deux heures entre 60 et 65°C et pendant dix heures à la température ordinaire, on essore le précipité séparé, on le lave bien à l'alcool et à l'eau et on le sèche. On obtient 5,8 parties (89 % de la théorie) du composé de la formule :



d'un point de fusion de 316 à 317°C .

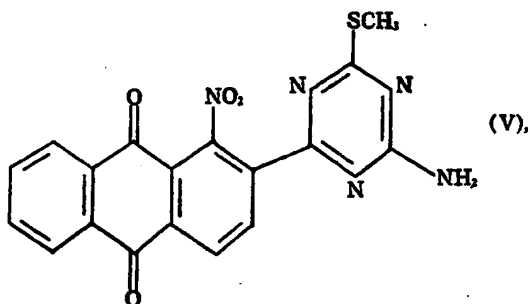
Exemple 2. — On ajoute, entre 10 et 15°C , 7,62 parties de chlorure d'acide chloro-1-anthraquinonedicarboxylique-2 à la solution de 6,5 parties d'iodhydrate de guanidino-S-méthylisothio-urée dans 30 parties de N-méthylpyrrolidone. Après avoir ajouté 5,0 parties de triéthylamine,

on agite pendant 4 heures entre 65 et 70°C, puis on ajoute lentement 200 parties d'eau et après refroidissement à environ 10°C, on essore le précipité formé. Après lavage à l'eau et séchage, on obtient 7,8 parties (81,5 % de la théorie) du composé de la formule :

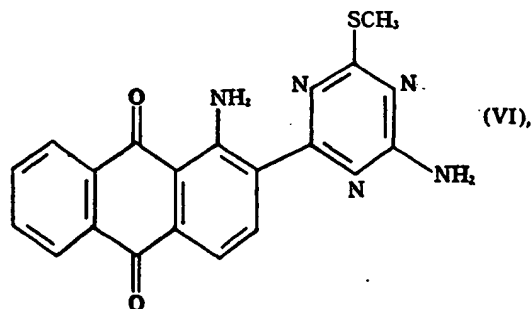


qui fond entre 299 et 300°C.

Exemple 3. — 6,5 parties d'iodhydrate de guanidino-S-méthylisothio-urée sont dissoutes dans 30 parties en volume de nitrobenzène et additionnées, entre 15 et 20°C, de 7,9 parties de chlorure d'acide nitro-1-anthraquinonecarboxylique-2. Après l'addition de 5 parties de triéthylamine, on agite pendant 3 heures entre 65 et 70°C, on refroidit à la température ordinaire et l'on ajoute lentement 150 parties de méthanol. Le précipité séparé est essoré, lavé à l'eau et au méthanol et séché. On obtient 7,7 parties (78,5 % de la théorie) du composé de triazine d'un point de fusion de 325 à 326°C et de la formule :

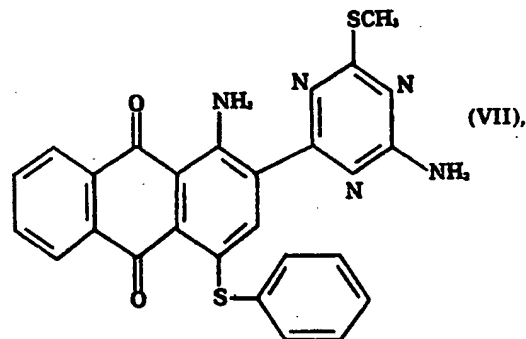


Exemple 4. — 6,5 parties d'iodhydrate de guanidino-S-méthylisothio-urée sont dissoutes dans 30 parties de N-méthylpyrrolidone. Après addition de 5 parties de triéthylamine, on ajoute, entre 10 et 15°C, 7,3 parties d'anhydride phtaloyl-isatoïque. Après trois heures d'agitation entre 70 et 75°C, on y fait couler 150 parties d'eau, on essore le précipité formé et on lave à l'eau. Après séchage, on obtient 9,4 parties (99 % de la théorie) du composé de la formule :



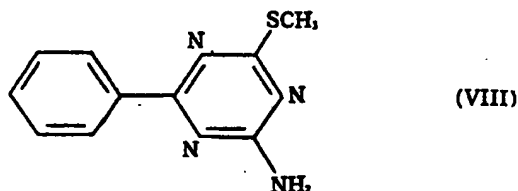
qui fond entre 293 et 296°C.

Exemple 5. — A la solution de 3,25 parties d'iodhydrate de guanidino-S-méthylisothio-urée dans 20 parties en volume de N-méthylpyrrolidone, on ajoute, entre 10 et 15°C, 5 parties d'anhydride phtaloyl-3,4-phénylmercapto-5-isatoïque, puis encore 2,5 parties de triéthylamine et l'on agite pendant 5 heures entre 70 et 80°C. Après refroidissement, on y fait couler peu à peu encore 150 parties d'eau et l'on essore ensuite le précipité. Après séchage, on obtient 5,8 parties (98,5 % de la théorie) du composé de la formule :

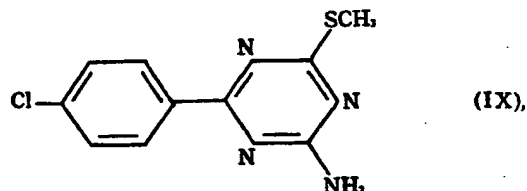


qui fond entre 342 et 345°C.

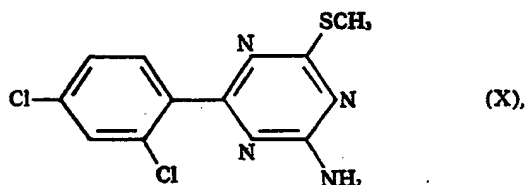
Exemple 6. — Dans une solution de 6,1 parties de méthosulfate de guanidino-S-méthylisothio-urée dans 30 parties en volume de N-méthylpyrrolidone, on fait couler, entre 10 et 15°C, lentement, 3,5 parties de chlorure de benzoyle. Après l'addition de 5 parties de triéthylamine, on agite encore pendant 4 heures entre 50 et 60°C, puis on ajoute 150 parties d'eau, on refroidit et l'on essore le précipité séparé. Après séchage, on obtient 4,2 parties (77 % de la théorie) de phényl-2-amino-4-méthylmercapto-6 triazine-S d'un point de fusion de 166 à 168°C et de la formule :



Exemple 7. — A la solution de 6,5 parties d'iodhydrate de guanidino-S-méthylisothio-urée dans 30 parties en volume de N-méthylpyrrolidone, on ajoute, entre 15 et 20 °C, lentement, 5,5 parties de bromure de p-chlorobenzoyle et ensuite 5 parties de triéthylamine. Après trois heures d'agitation entre 40 et 50 °C, on laisse refroidir, on ajoute 100 parties d'eau et l'on essore le précipité. Après lavage à l'eau et séchage, on obtient 6,1 parties (97 % de la théorie) de (chloro-4'-phényl)-2-amino-4-méthylmercapto-6-triazine-S d'un point de fusion de 221 à 223 °C et de la formule :



Exemple 8. — On dissout 6,5 parties d'iodhydrate de guanidino-S-méthylisothio-urée dans 30 parties de N-méthylpyrrolidone, on ajoute 5 parties de triéthylamine et on y fait ensuite couler, entre 10 et 15 °C, lentement, 5,3 parties de chlorure de dichloro-2,4-benzoyle. Après 3 heures ½ d'agitation entre 50 et 60 °C, on refroidit, on ajoute 150 parties d'eau et l'on essore le précipité. On obtient, après lavage à l'eau et séchage, 5,2 parties (72,5 % de la théorie) de (dichloro-2',4'-phényl)-2-amino-4-méthylmercapto-6-triazine-S. Le composé a la formule :

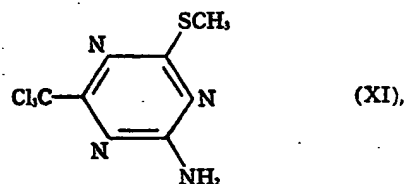


et fond entre 162 et 164 °C.

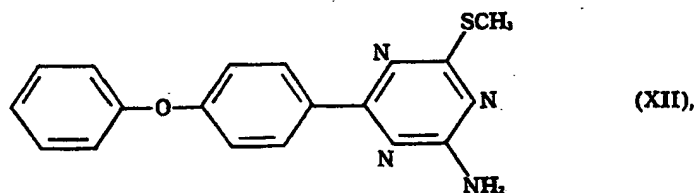
Exemple 9. — Au mélange de 6,1 parties de méthosulfate de guanidino-S-méthylisothio-urée et

de 50 parties de benzène, on ajoute 6,4 parties d'éthyl-diisopropylamine et ensuite, entre 15 et 20 °C, lentement, 5,2 parties de chlorure de dichloro-2,4 benzoyle. Après 3 heures de chauffage entre 45 et 50 °C, on refroidit, on filtre et l'on concentre le filtrat sous pression réduite. Le résidu cristallise dans un peu de méthanol froid. Après séchage, on obtient 6,1 parties (85 % de la théorie) de la triazine-S décrite dans l'exemple 8. Le composé fond entre 161 et 163 °C.

Exemple 10. — On fait couler, entre 10 et 15 °C, lentement, 4,3 parties de chlorure de trichloracétyle dans la solution de 6,1 parties de méthosulfate de guanidino-S-méthylisothio-urée dans 30 parties en volume de N-méthylpyrrolidone. Puis on ajoute encore 5 parties de triéthylamine et l'on agit pendant 4 heures entre 65 et 70 °C. Après refroidissement, on ajoute 150 parties d'eau et, après environ une heure, on essore le précipité séparé. Après lavage à l'eau froide et séchage, on obtient 3,9 parties (60 % de la théorie) de trichlorométhyl-2-amino-4-méthylmercapto-6-triazine-S. Le composé fond entre 177 et 179 °C et a la formule :



Exemple 11. — On dissout 6,1 parties de méthosulfate de guanidino-S-méthylisathio-urée dans 25 parties de N-méthylpyrrolidone, puis on y ajoute 5 parties de triéthylamine et peu à peu, entre 15 et 20 °C, 5,8 parties de chlorure d'acide diphenyléthercarboxylique-4. Après 4 heures d'agitation entre 55 et 60 °C, on refroidit, on ajoute 150 parties d'eau et l'on essore le précipité. Après lavage et séchage, on obtient 4,8 parties (62 % de la théorie) de (phénoxy-4'-phényl)-2-amino-4-méthylmercapto-6-triazine-S d'un point de fusion de 134 à 136 °C et de la formule :

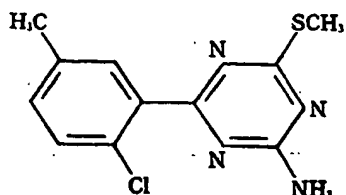


Exemple 12. — A la solution de 6,1 parties de méthosulfate de guanidino-S-méthyl-isothio-urée dans 25 parties de N-méthylpyrrolidone, on ajoute 5 parties de triéthylamine, puis on y fait couler lentement, entre 10 et 15 °C, 4,7 parties de chlorure de chloro-2-méthyl-5-benzoyle. On chauffe ensuite pendant 4 heures entre 70 et 75 °C, puis

on ajoute 150 parties d'eau et l'on essore après 1 heure. Après lavage à l'eau et séchage, on obtient 5,5 parties (83 % de la théorie) du composé fondant entre 138 et 140 °C de la formule :

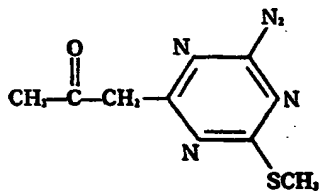
(Voir formule (XIII) page suivante)

Exemple 13. — 5,2 parties d'iodhydrate de gua-



(XIII),

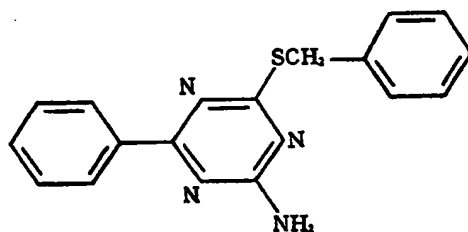
nidino-S-méthyl-isothio-urée sont mises en suspension dans 40 parties de benzène et additionnées à 0°C de 2 parties de triéthylamine. Après 10 minutes d'agitation à 0°C, on y ajoute goutte à goutte 1,7 partie de dicétène. On agite pendant 30 minutes à 0°C et, pendant 4 heures, entre 25 et 30°C, puis on ajoute 100 parties d'eau et l'on sépare la couche benzénique. Après séchage au-dessus de sulfate de sodium, le solvant est éliminé sous pression réduite. On obtient 2,6 parties (66 % de la théorie) du composé de la formule :



(XIV),

et d'un point de fusion de 121 à 123°C.

Exemple 14. — 28,9 parties de bromure de S-benzyl-guanyl-isothio-uronium sont mises en suspension dans 350 parties de benzène et additionnées rapidement, à la température ordinaire, de 14,1 parties de chlorure de benzoyle. Après addition de 20,2 parties de triéthylamine, on agite pendant une heure à la température ordinaire et pendant trois heures entre 55 et 60°C. Après refroidissement, on ajoute 300 parties d'eau, on sépare la couche benzénique, on la sèche et on la concentre. Le résidu cristallise dans un peu d'éthanol. Rendement : 23,3 parties (79 %) du composé de la formule :



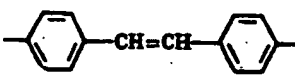
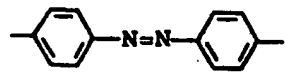
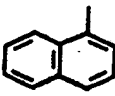


(XV),

d'un point de fusion de 145 à 147°C.

De façon analogue au mode opératoire indiqué dans les exemples, on obtient les composés énumérés dans le tableau ci-après :

TABLEAU

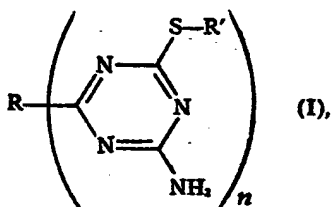
Exemple	R	R'	Rendement	Point de fusion °C
15		CH ₃	62	172 à 74
16		CH ₃	87	265 à 67
17		CH ₃	67	153 à 155
18		CH ₃	83	318 à 320
19		CH ₃	77	138 à 140
20	Cl ₂ CH—	CH ₃	68	125 à 126
21		CH ₃	63	316 à 317

Exemple	R	R'	Rendement	Point de fusion °C
22	CH_3CH_2-	CH_3	78	151 à 152
23	$\text{CH}_2=\text{CH}-$	CH_3	62	132 à 133
24		CH_3	82	320 à 321
25		CH_3	76	321 à 322
26		CH_3	92	149 à 150
27		CH_3		
28		CH_3		

RÉSUMÉ

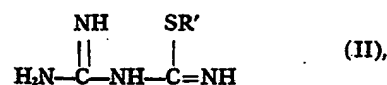
La présente invention a pour objets :

I. Un procédé de préparation de triazines de la formule générale :



dans laquelle R signifie le reste d'un agent d'acylation dérivé d'acides carboxyliques ou de l'acide carbonique, n le nombre 1 ou 2 et R' un reste alcoyle, cycloalcoyle ou aralcoyle substitué ou non substitué, procédé remarquable par les points suivants pris isolément ou en combinaisons :

a. On fait réagir les agents d'acylation dérivés d'acides carboxyliques ou de l'acide carbonique avec des guanidino-S-alcoyl-isothio-urées de la formule générale :



dans laquelle R' a la signification indiquée ci-dessus;

b. On utilise comme agents d'acylation des chlorures ou des bromures d'acides carboxyliques, des anhydrides d'acides carboxyliques simples ou mixtes, des azides, des sels d'acylpyrimidinium, des esters ou des thio-esters d'acides carboxyliques, des N-phthaloylamides, des isocyanates, des cétènes ou le phosgène;

c. On utilise des guanidino-S-alcoyl-isothio-urées de la formule (II) dans laquelle R' signifie un groupe méthyle, éthyle ou benzyle.

II. A titre de produits industriels nouveaux, les triazines de la formule générale (I) indiquées sous I ou préparées selon le procédé selon I.

Société dite :

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK
AKTIENGESELLSCHAFT

Par procuration :

Cabinet GUÉNET & BLOCH